

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-010896

(43)Date of publication of application : 16.01.1996

(51)Int.Cl.

B22C 1/22
C04B 26/02
C04B 41/48
C08L 61/06

(21)Application number : 06-140433

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.1994

(72)Inventor : HIRAYAMA MASASHI
NAGATANI YASUHISA

(54) RESIN COATED SAND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain resin coated sand which imparts an excellent parting property to molded goods at the time of molding without degrading their strength by coating the sand by using a compsn. consisting of a phenolic resin and a thermoplastic resin specified in melt viscosity and compatibility with a phenolic resin.

CONSTITUTION: The sand is coated by using 1 to 10 pts.wt. phenolic resin, 0.1 to 4 pts. wt. thermoplastic resin having a melt viscosity of <100 poises at 150° C and ≤20% compatibility with the phenolic resin per 100 pts. wt. sand. The phenolic resin includes novolak type phenolic resins and resol type phenolic resins. The thermoplastic resin includes low-molecular polystyrene, petroleum resins, cumaron-indene resins, etc., the workability at the time of taking out the molded goods obtd. in such a manner is improved by using such resin coated sand.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.03.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-10896

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 1 月 16 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 C 1/22		B		
C 0 4 B 26/02		Z		
41/48				
C 0 8 L 61/06	L N E			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平6-140433	(71) 出願人	000006644 新日鐵化学株式会社 東京都中央区銀座5丁目13番16号
(22) 出願日	平成 6 年 (1994) 6 月 22 日	(72) 発明者	平山 正士 福岡県北九州市小倉北区中井4丁目7-7 -101
		(72) 発明者	永谷 泰久 福岡県中間市上底井野1433-20
		(74) 代理人	弁理士 藤本 博光 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 樹脂被覆砂

(57) 【要約】

【構成】 150℃における熔融粘度が100ポイズ未満で、150℃におけるフェノール樹脂との相溶性が20%以下の熱可塑性樹脂を1~50重量%含有させたフェノール樹脂組成物で砂を被覆してなる樹脂被覆砂。

【効果】 金型に離型剤を噴霧又は塗布しなくても、成型品の離型性が顕著に改良され、且つその効果が継続されるので、作業性が向上する。また、金型の汚れが極めて少なくなるので、金型みがきの工数が減り、金型のメンテナンスが容易となる。さらに成形品の強度物性を低下させることなく、成形品の外観が良好となり、不良率の発生が大幅に低下する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 150℃における熔融粘度が100ボイズ未満で、150℃におけるフェノール樹脂との相溶性が20%以下の熱可塑性樹脂を1～50重量%含有させたフェノール樹脂組成物で砂を被覆してなる樹脂被覆砂。

【請求項2】 砂100重量部に対し、フェノール樹脂1～10重量部と、150℃における熔融粘度が100ボイズ未満で、150℃におけるフェノール樹脂との相溶性が20%以下の熱可塑性樹脂0.1～4重量部を溶融被覆してなる樹脂被覆砂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は加熱金型で加圧成形、流し込み成形、吹き込み成形等に使用される樹脂被覆砂に関する。

【0002】

【従来の技術】フェノール樹脂系バインダーで被覆した砂は、シエルモールド用鑄型及び中子の製造やレジンコンクリート（モルタルを含む）材料として複合建材の製造等に使用されている。これらを製造する際には、加熱金型を使用する成形方法が広く行われている。これらの製造では、不良率の低減、作業性等の観点から、金型との離型性を改良する試みがなされている。例えば、特開昭62-127140公報では、滑剤としてエチレンビスステアリン酸アמיד、ポリエチレンワックス等をフェノール樹脂100重量部に対して、0.5～5重量部配合することを提案している。その他、金型に離型剤を塗布する方法も行われている。しかしながら、滑剤を配合する方法は、強度低下等の他の問題を引き起こしたりするため、その量が限定される。金型に離型剤を塗布する方法は、頻繁にこれを行う必要があり、作業効率の面で問題がある。

【0003】熱膨張を低減したり、強度を向上したり、熱崩壊性を向上したりする目的で、フェノール樹脂にケトン樹脂やエポキシ樹脂等の各種樹脂を配合することも特開昭56-163055号公報、特開昭58-58954号公報等に記載されているが、これらは離型性の向上を目的とするものではない。また、特開昭57-153044号公報にはポリイソシアネート系のレジンコンクリートについての記載があるが、これはフェノール樹脂系のもではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は成形品の強度物性を低下させることなく、成形の際優れた離型性を与える樹脂被覆砂を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、150℃における熔融粘度が100ボイズ未満で、150℃におけるフェノール樹脂との相溶性が20%以下の熱可塑性樹脂

を1～50重量%含有させたフェノール樹脂組成物で砂を被覆してなる樹脂被覆砂であり、また、砂100重量部に対し、フェノール樹脂1～10重量部と、150℃における熔融粘度が100ボイズ未満で、150℃におけるフェノール樹脂との相溶性が20%以下の熱可塑性樹脂0.1～4重量部を溶融被覆してなる樹脂被覆砂である。

【0006】本発明で使用する砂は、けい砂（例えば、3号、4号、6号、7号）、川砂、海砂、碎石（2～5mm）、軽石など各種の砂を挙げることができ、これらは単独又は混合物として使用することができる。好ましくは、けい砂である。

【0007】本発明において使用するフェノール樹脂は、フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類とホルムアルデヒドとを触媒の存在下で反応させて得られるものであり、例えばノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、これらを変成したフェノール樹脂やこれらの樹脂の混合物などが挙げられる。これらのフェノール樹脂は硬化剤の存在下又は非存在下で、固形状として使用される。

【0008】本発明において使用する150℃における熔融粘度が100ボイズ未満で、150℃におけるフェノール樹脂との相溶性が20%以下の熱可塑性樹脂としては、この条件に合致する限り任意の樹脂が使用でき、例えば低分子量ポリスチレン、石油樹脂、クマロンーインデン系樹脂等の炭化水素系オリゴマーあるいはこれらの共重合体等が挙げられる。好ましくは、150℃においてフェノール樹脂と非相溶若しくは部分相溶（相溶性5%以下）の熱可塑性樹脂であり、極性の大きい官能基を有しない炭化水素系の樹脂オリゴマーである。

【0009】なお、熔融粘度はコンプレート粘度計により測定することができる。また、フェノール樹脂との相溶性は、フェノール樹脂とワックス等を等量混合物をガラス容器に入れ、150℃で溶融混合し、この温度で120分間静置したのち、相の状態を観察することにより測定することができる。すなわち、相が1つで透明なときを完全相溶（100%）、相が3つのときを部分相溶、そして中間相の容積/全体の容積×100を相溶性の%、相が2つのまま又は1相でけんできているときを非相溶（0%）とする。

【0010】上記熱可塑性樹脂のフェノール樹脂への配合割合は、得られた樹脂組成物の1～50重量%、好ましくは3～30重量%となる量であることがよい。また、砂100重量部に対する配合割合は、フェノール樹脂1～10重量部、熱可塑性樹脂0.1～4重量部、好ましくは0.2～3重量部、より好ましくは0.3～2重量部であることがよい。なお、フェノール樹脂、熱可塑性樹脂はそれぞれ1種でもよく、2種以上でもよいが、2種以上の場合は、その合計の量で計算する。ここで、熱可塑性樹脂の配合量が少ないと離型性の改良が十

分でなく、多すぎると混練不良が発生したり、成形時の硬化性が遅くなる。

【0011】この樹脂被覆砂には、ヘキサメチレンテトラミン等の硬化剤、炭酸カルシウム等の滑剤、その他の添加剤を配合することができる。この樹脂被覆砂は、ホットマーリング法等により製造することができる。例えば、予め、120～180℃に加熱した砂を混練機（ワールミキサー等）に入れ、これにフェノール樹脂と熱可塑性樹脂を所定量添加し、溶解させて被覆する。次に、必要によりヘキサメチレンテトラミンを溶解させた水を添加し、更に送風を行い、砂の塊が崩壊したところでステアリン酸カルシウム等の滑剤を適量添加後、排出して、樹脂被覆砂を得る。

【0012】本発明の樹脂被覆砂を成形して建材等の成形品を製造するには、加熱金型を使用する加圧成形、流し込み成形、吹き込み成形等が適用でき、本発明の樹脂被覆砂を使用することにより、得られた成形品を取り出すときの作業性が改善される。したがって、離型剤を金型に噴霧したり塗布したりする手間が大幅に低減される。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例を示す。なお、離型性の評価、強度の評価及び樹脂被覆砂の流動性試験は次の方法で行った。

(1) 離型性の評価

250℃に加熱した加圧成形機の上下の盤に平らな表面を有する金型をセットし、初回のみフッ素系離型剤を金型表面に一定量噴霧し、これに樹脂被覆砂100gを150cm²となるように素早く載せ、4.5mm厚のスペーサーを上下型の間に挟んで、20kg/cm²で成形して、60秒間保持する。次に、圧を開放して金型上下面からの離型性を観察する。これを繰り返すことにより、最初に離型剤を噴霧するのみで、連続的に成形できる回数を求め、評価する。測定は30回を限度に行う。

【0014】(2) 強度の評価

250℃の加熱金型に樹脂被覆砂を流し込み、20kg/cm²、2分間保持し、その後、直ちに型を外し、150×20×22.5mmの試験片を3個作成する。これを、常温に冷却して、密度を測定したのち、荷重速度20mm/分、スパン100mmで曲げ強度を測定する。

【0015】(3) 流動性試験

細川ミクロン（株）製のパウダーテスタを使用して、樹脂被覆砂の安息角及び粗充填嵩密度、密充填嵩密度を測定する。

【0016】〔実施例1〕けい砂（フラタリーサンド6号）100重量部を、予め160℃に加熱し、品川式卓上ミキサーに入れ、これに軟化点86℃のノボラック型フェノール樹脂（新日鐵化学株式会社製 エスフェノールNK8000）2重量部、150℃における溶融粘度

が12ポイズ、150℃におけるノボラック型フェノール樹脂との相溶性が5%の熱可塑性樹脂としてクマロン-インデン系樹脂（新日鐵化学株式会社 エスクロン N-100S）0.5重量部を添加して、珪砂に混合し、60秒溶融させる。続いて、ヘキサメチレンテトラミン0.3重量部を水1.5重量部に溶解させておいたヘキサ水を添加し、15秒後にブローより送風し、砂の塊りが崩壊したところで送風を停止し、滑剤としてステアリン酸カルシウム0.05重量部を添加する。30秒後に砂温70～80℃で排砂して、樹脂被覆砂を得た。

【0017】〔実施例2〕熱可塑性樹脂として、150℃における溶融粘度が36ポイズ、150℃におけるノボラック型フェノール樹脂との相溶性が0%のC₅系石油樹脂（三井石油化学株式会社製 ハイレッツ T-100）を0.5重量部添加した以外は実施例1と同様に樹脂被覆砂を製造し、評価した。

【0018】〔実施例3〕熱可塑性樹脂として、150℃における溶融粘度が24ポイズ、150℃におけるノボラック型フェノール樹脂との相溶性が0%の低分子量ポリスチレン（三洋化成株式会社製 ハイマー ST95）を0.5重量部添加した以外は実施例1と同様に樹脂被覆砂を製造し、評価した。

【0019】〔実施例4〕フェノール樹脂の添加量を2.375重量部、ヘキサミンを0.356重量部、熱可塑性樹脂として、クマロン-インデン系樹脂（新日鐵化学株式会社 エスクロン N-100S）の添加量を0.125重量部とした以外は実施例1と同様に樹脂被覆砂を製造し、評価した。

【0020】〔実施例5〕フェノール樹脂の添加量を1.5重量部、ヘキサミンを0.225重量部、熱可塑性樹脂として、クマロン-インデン系樹脂（新日鐵化学株式会社 エスクロン N-100S）の添加量を1.0重量部とした以外は実施例1と同様に樹脂被覆砂を製造し、評価した。

【0021】〔比較例1〕フェノール樹脂の添加量を2.5重量部、ヘキサミンを0.375重量部とし、熱可塑性樹脂を添加しなかった以外は実施例1と同様に樹脂被覆砂を製造し、評価した。

【0022】〔比較例2〕熱可塑性樹脂として、クマロン-インデン系樹脂（新日鐵化学株式会社製 エスクロン N-100S）の添加量を6重量部とした以外は実施例1と同様に樹脂被覆砂を製造したが、砂の塊りが崩壊しにくく、ダマの発生が見られ物性測定ができなかった。

【0023】〔比較例3〕熱可塑性樹脂として、150℃における溶融粘度が1000ポイズ以上（未溶融状態）、150℃におけるノボラック型フェノール樹脂との相溶性が0%のポリスチレン樹脂（新日鐵化学株式会社製 エスチレン G-15L）を0.5重量部添付し

た以外は実施例1と同様に樹脂被覆砂を製造し、評価した。

【0024】〔比較例4〕熱可塑性樹脂として、150℃における熔融粘度が26ポイズ、150℃におけるノボラック型フェノール樹脂との相溶性が100%の石油樹脂（日本ゼオン株式会社 クイントン QTN-1500）を0.5重量部添加した以外は実施例1と同様に樹脂被覆砂を製造し、評価した。

【0025】〔比較例5〕フェノール樹脂の添加量を2.375重量部、ヘキサミンを0.356重量部とし、熱可塑性樹脂のかわりに、従来から離型剤として用いられているカルナウバワックス（150℃における溶融粘度0.1ポイズ以下、150℃におけるノボラック

型フェノール樹脂との相溶性が0%）を0.125重量部添加した以外は実施例1と同様に樹脂被覆砂を製造し、評価した。

【0026】実施例1～5、並びに比較例1～5の離型性、強度、流動性の評価結果を表1に示す。なお、表1において、○は上下両面ともに離型性十分、△は片面に若干の離型抵抗あり、×は離型性悪いということを示す。離型性（回）の数字は、最初からの成形回数であって、○、△又は×の評価が得られた最終の成形回を示す。通常、○、△、×の順に変化する。×が2回続いた時点で測定は終了とする。

【0027】

【表1】

	熱可塑性樹脂の種類と添加量		離型性(回)			曲げ試験		流動性試験		
	種 類	添加量 (重量部)	○	△	×	試験片 密 度 (g/cm ³)	強 度 (kg/cm ²)	安息角 (度)	粗充填 嵩密度 (g/cm ³)	密充填 嵩密度 (g/cm ³)
実施例1	クロロインデン系樹脂	0.5	10	30	—	1.46	76	20	1.48	1.60
実施例2	C ₈ 系石油樹脂	0.5	12	30	—	1.41	68	23	1.42	1.57
実施例3	低分子量ポリスチレン樹脂	0.5	8	25	—	1.46	68	20	1.47	1.61
実施例4	クロロインデン系樹脂	0.125	2	8	12	1.47	75	22	1.49	1.61
実施例5	クロロインデン系樹脂	1.0	30	—	—	1.45	72	20	1.48	1.60
比較例1	なし	0	0	4	6	1.48	70	23	1.48	1.61
比較例2	クロロインデン系樹脂	6	混練性不良で、グマが発生し、物性未測定							
比較例3	ポリステレン樹脂	0.5	0	4	6	1.45	55	20	1.47	1.60
比較例4	石油樹脂	0.5	0	4	7	1.46	70	21	1.48	1.61
比較例5	カルナウバワックス	0.125	30	—	—	1.38	43	20	1.39	1.50

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、金型に離型剤を噴霧又は塗布しなくとも、成形品の離型性が顕著に改良され、且つその効果が継続されるので、作業性が向上する。ま

た、金型の汚れが極めて少なくなるので、金型みがきの工数が減り、金型のメンテナンスが容易となる。更に、成形品の強度物性を低下させることなく、成形品の外観が良好で不良率の発生が大幅に低下する効果がある。